

氏 名	御 山 稔 人		
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	第 4649 号		
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者		
学 位 論 文 名	Physicochemical Studies on Photolytic Metal Nanoparticles in Thin Films of Polysaccharide Derivatives (多糖類誘導体薄膜中の光分解金属ナノ粒子に関する物理化学的研究)		
論文審査委員	主 査 教 授 米 澤 義 朗	副主査 教 授 小 槻 勉	
	副主査 教 授 松 本 章 一		

### 論 文 内 容 の 要 旨

金属ナノ粒子は、バルク金属とは異なる物理的・化学的性質を持つことから、新素材への応用が期待されている。工業的応用にとって、金属ナノ粒子を常温・常圧などの穏和な条件で合成すること、ポリマー、ガラス、セラミックスなどの固体に担持することが重要である。一方、資源問題に関連して、自然界で大量に産出される天然高分子の工業的利用が注目されている。本論文は、多糖類誘導体のカルボキシメチルセルロース(CMC)、キトサン(CTO)などを取り上げ、金・銀ナノ粒子を担持した高分子薄膜の作製法を開発し、金属ナノ粒子の生成、凝集機構並びに分光特性を中心とする物理化学的性質に関する研究を 6 章にまとめたものである。序章では研究の背景と目的を述べた。

第 1 章では、石英基板に固定した CMC 銀塩膜(CMCAg 膜)および CTO 塩化金酸塩膜(CTOAu 膜)を温度、湿度の異なる条件で光分解した。室温、加湿空気中で光分解した場合、金属イオンの光還元により金・銀ナノ粒子が生成し、長時間の光照射により光照射面に鮮やかな金属ミラーが形成されることが見出された。減圧または液体窒素温度では、粒径 10 nm 以下の粒子が生成するが、これを室温、大気圧下に放置すると粒子の成長と凝集が起こることを明らかにした。

第 2 章と第 3 章では、それぞれ、CMCAg 膜と CTOAu 膜を室温、加湿空気中で光分解した場合の金・銀ナノ粒子の生成と光照射面への凝集、析出を X 線光電子分光(XPS)測定と高分解能電子顕微鏡観察により研究した。膜内部で生成した金属微粒子が光照射面に向かって拡散、析出する機構が提案された。XPS 法、赤外吸収分光法にもとづいて光化学反応の機構を明らかにした。CMC、CTO などの多糖類誘導体金属塩膜は、金属ナノ粒子合成の反応試剤、ナノ粒子の保護剤として作用するユニークな素材であり、反応条件により析出金属はナノ粒子からバルク金属にまで制御できることがわかった。

第 4 章では、CMCAg 膜とアルギン酸銀塩膜(ALAg 膜)のラマンスペクトルを測定し、カルボキシル基に由来する振動モードの表面増強ラマン散乱(SERS)を確認した。SERS 増強因子は  $10^4 \sim 10^5$  と見積もられ、高分子膜に担持された銀ナノ粒子が強い表面増強電磁気効果を示し、この効果は銀ナノ粒子の凝集によりさらに増強されることがわかった。

第 5 章では、Mie 散乱の理論にもとづいて第 4 章の SERS の測定結果を電磁気機構の立場から解釈した。金属微粒子近傍の局所電場増強因子を表す簡便な公式を導き、得られた公式の有用性を確かめた。

第 6 章では、CMCAg 膜を色素単分子膜を累積するための基板に用い、銀ナノ粒子と有機色素の相互作用を研究した。CMCAg 膜と色素膜の距離をスペーサー層で制御したラングミュア・ブロッジェット(LB)膜において、色素分子から銀への励起エネルギー移動による強い蛍光消光が見出された。電磁気学にもとづく計算との比較

から、消光の有効距離は 20 nm に及ぶことが示された。

最後に、以上の研究結果を総括し、結論とした。

## 論文審査の結果の要旨

金属ナノ粒子は、バルク金属とは異なる物理的・化学的性質を持つことから新素材への応用が期待されている。本論文の著者は、天然高分子の誘導体であるカルボキシメチルセルロース (CMC)、キトサン (CTO) などを取り上げ、金属ナノ粒子を担持した高分子薄膜の作製法を開発すると共に、金属ナノ粒子の生成、凝集機構、並びに物理化学的性質に関して研究を行った成果を博士論文として全 6 章にまとめている。

第 1 章では、CMC 銀塩膜 (CMCAg 膜) および CTO 塩化金酸塩膜 (CTOAu 膜) の光分解を温度、湿度の異なるいくつかの条件で試みている。室温・加湿空気中では、金属イオンの光還元により金・銀ナノ粒子が生成し、長時間の光照射により光照射面に鮮やかな金属ミラーが形成される現象を見出している。また、液体窒素温度・減圧下で 10 nm 以下のナノ粒子を形成し、周囲環境の制御によりその成長と凝集の過程を明らかにしている。

第 2 章と第 3 章では、それぞれ CMCAg 膜、CTOAu 膜の光分解による銀・金ナノ粒子の光照射面への凝集、析出を X 線光電子分光 (XPS) 測定と高分解能電子顕微鏡観察により研究している。その結果、光照射面に生成した金属ナノ粒子を核に、膜内部で生成した金属クラスターが凝集し、ナノ粒子として成長、析出する機構を提案している。さらに、XPS 法、赤外吸収分光法による解析を行い、光化学反応機構を明らかにしている。

第 4 章では、CMCAg 膜とアルギン酸銀塩膜 (ALAg 膜) のラマンスペクトルを測定し、表面増強ラマン散乱 (SERS) を観測している。 $10^4 \sim 10^5$  の強い増強因子を確認すると共に、銀ナノ粒子の凝集により SERS 強度がさらに増強されることを見出している。

第 5 章では、Mie 散乱の理論にもとづいて、金属微粒子近傍の局所電場増強因子を表す簡便な公式を導き出し、第 4 章の実験結果との比較から公式の有用性を確かめている。

第 6 章では、CMCAg 膜と色素膜の距離をスペーサー層で制御したラングミュア・ブロッジェット (LB) 膜を構築し、銀ナノ粒子と有機色素の相互作用を研究している。その結果、色素分子から銀への励起エネルギー移動による強い蛍光消光を見出し、消光の有効距離が 20 nm に及ぶことを明らかにしている。

以上のように、本論文の著者は、CMC、CTO などの多糖類誘導体の金属塩膜が、反応条件により析出金属をナノ粒子からバルク金属にまで制御できる有用な素材であることを示すと共に、得られた光分解銀微粒子が、強い表面増強電磁気作用を及ぼすことを明らかにしている。これらの成果は、物理化学および材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の著者は、博士 (工学) の学位を受ける資格を有するものと認める。